

NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2000100408 (A)

Publication date: 2000-04-07

Inventor(s): TAKAHASHI TSUTOMU; TATENO TATSUO; SHINOHARA YASUO +

Applicant(s): SUMITOMO CHEMICAL CO +

Classification:

- international: **H01M10/40; H01M2/16; H01M4/02; H01M10/36; H01M2/16; H01M4/02; (IPC1-7): H01M10/40; H01M2/16; H01M4/02**

- European:

Application number: JP19980266262 19980921

Priority number(s): JP19980266262 19980921

Abstract of JP 2000100408 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery further improved in safety and high energy density. **SOLUTION:** (1) This battery comprises a positive electrode sheet, a separator, nonaqueous electrolyte, and a negative electrode sheet. In this case, the separator is composed of a heat-resistant porous layer and a shut down layer, and the heat-resistant porous layer is arranged on the positive electrode sheet side. (2) The heat-resistant porous layer may be composed of a heat-resistant resin having the deflection temperature under load of not less than 100 deg C, and the limiting oxygen index of not less than 20. (3) The shut down layer is a porous layer composed of a thermoplastic resin, and it may substantially become a nonporous layer at the temperature of 80 deg C-180 deg C.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-100408

(P2000-100408A)

(43) 公開日 平成12年4月7日(2000.4.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L 5 H 0 1 4
	4/02	4/02	P 5 H 0 2 1
10/40		10/40	C 5 H 0 2 9
			Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-266262

(22) 出願日 平成10年9月21日(1998.9.21)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 高橋 勉

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 館野 辰男

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】安全性をさらに向上させた高エネルギー密度の非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】(1) 正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液二次電池において、該セパレータが耐熱多孔質層とシャットダウン層からなり、該耐熱多孔質層が該正極シート側に配置されてなる非水電解液二次電池。

(2) 耐熱多孔質層が、荷重たわみ温度が100℃以上であり、かつ限界酸素指数が2.0以上である耐熱樹脂からなる(1)記載の非水電解液二次電池。

(3) シャットダウン層が、熱可塑性樹脂からなる多孔質層であり、80℃～180℃の温度で実質的に無孔性の層となる(1)記載の非水電解液二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液二次電池において、該セパレータが耐熱多孔質層とシャットダウン層からなり、該耐熱多孔質層が該正極シート側に配置されてなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】耐熱多孔質層が、荷重たわみ温度が100℃以上であり、かつ限界酸素指数が20以上である耐熱樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】耐熱多孔質層が、荷重たわみ温度が200℃以上でかつ限界酸素指数が20以上である耐熱樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】シャットダウン層が、熱可塑性樹脂からなる多孔質層であり、80℃～180℃の温度で実質的に無孔性の層となることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】耐熱樹脂が、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリカーボネート、ポリアセーラル、ポリサルホン、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホンまたはポリエーテルイミドであることを特徴とする請求項2記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】耐熱樹脂が、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリエーテルサルホンまたはポリエーテルイミドであることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】耐熱樹脂が、ポリイミド、ポリアミドイミドまたはアラミドであることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話、携帯情報端末などを含むポータブル情報機器の普及が著しい。マルチメディアとしてのこれらの機器は多機能であることが望まれるため、電源に用いられる二次電池には小型、軽量でありながら大容量であること、即ち高エネルギー密度であることが求められている。この点において、従来の鉛蓄電池やニッケルカドミウム蓄電池等の水溶液系二次電池は満足できるものではなく、より高いエネルギー密度を実現できるリチウム二次電池、特にコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リチウムマンガンスピネル等のリチウムの複合酸化物を正極活性物質とし、リチウムイオンのドーパ・脱ドーパ可能な炭素素材を負極活性物質とするリチウム二次電池の研究開発が

さかに行われている。

【0003】これらのリチウム二次電池は、内在于するエネルギーが大きい、内部短絡・外部短絡などの異常時に對して、より高い安全性が求められている。このような異常が発生すると、電池の温度が上昇し熱暴走につながる可能性がある。この対策として、ポリオレフィン系の多孔質層からなるセパレータにおいては、異常発熱時に約80℃～180℃でポリオレフィン層が無孔化して電気を流さない構造で、熱暴走を防いでいる。しかし、発熱が激しい時には、ポリオレフィン層が溶融して収縮などにより正極と負極が直接接触し、熱暴走につながる可能性がある。

【0004】一方、耐熱樹脂からなる多孔質フィルムを単独にセパレータとして使った場合には、ポリオレフィンのように溶融・収縮などはある程度回避されるが、シャットダウン機能が働かず、外部または高速充放電に伴う内部加熱に對して十分な安全性が得られない可能性が高い。

【0005】このため、耐熱多孔質体と主としてポリオレフィンから成る多孔質体とを組み合わせてセパレータとすることが検討されている。例えば、特開平8-87995号公報には、ポリオレフィン層の完全溶融や溶融亀裂を防止する目的で、ポリフェニレンサルファイドの多孔質体との積層構造が提案されている。同じくセパレータの熱溶融が引き金となる大発熱を防止する目的で、特開平9-161757号公報には、正極シートと負極シートのそれぞれをポリオレフィン系のセパレータで覆う構造に加えて、該セパレータの間に耐熱性多孔膜を配置することが記載されている。

【0006】耐熱多孔質層とシャットダウン層との配置について指定される場合は少ないが、少数の例が知られている。特開平6-76808号公報には、フッ素樹脂多孔質体とポリオレフィン多孔質体との積層からなるセパレータが提案されている。該特許では負極材料として金属リチウムが使用されているが、フッ素樹脂は金属リチウムと反応して炭化するの、ポリオレフィン多孔質体を金属リチウム側に配置して、フッ素樹脂多孔質体を金属リチウムから隔離することが記載されている。また、特開昭62-37871号公報では、いわゆる平板電池において負極面の表面に溶接片を取り付ける際に、ポリオレフィン系不織布が溶融分断されることを防止する目的で、負極面にポリイミド不織布を配置することが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安全性をより向上させた高エネルギー密度の非水電解液二次電池を提供することにある。

【0008】安全性に関しては、前述のような単なる内部短絡、外部短絡に加え、強制的に局所的な発熱を伴うような厳しい試験にも安全が確保されていることが重要

である。特に、釘刺しまたは圧壊試験に代表されるような、局部的な発熱を伴う短絡に対しては、充電された正極活性物質が、発熱により酸素を放出しながら分解し、さらに発熱することが知られている。このような状況下で従来から使われているポリエチレンまたはポリプロピレンからなるセパレータが短絡部で正極電極近傍に存在する場合、正極活性物質から放出された酸素により酸化され、著しい発熱を伴うため、熱暴走に至る可能性があることが示唆される。

【0009】高エネルギー密度の非水電解液二次電池では、高電気容量化も技術上の課題であるが、それにもまして、上述のような厳しい試験でも安全を確保することがより重要な課題となっている。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らは鋭意検討を行なった結果、耐熱多孔質層とシャットダウン層からなるセパレータを用いて、耐熱多孔質層を正極シート側に配置することにより安全性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】さらに詳しく述べると、釘刺しまたは圧壊試験に代表されるような、局部的な発熱を伴う短絡に対しては、充電された正極活性物質が、発熱により酸素を放出しながら分解し、さらに発熱することが知られている。本発明者らは、このような状況下で従来から使われているポリエチレンまたはポリプロピレンからなるセパレータが短絡部で正極近傍に存在する場合、正極活性物質から放出された酸素により酸化され、著しい発熱を伴うため、熱暴走に至る可能性があると考え、耐熱多孔質層を正極側に配置したところ、安全性に関し著しい効果を見出したものである。

【0012】すなわち、本発明は(1)正極シート、セパレータ、非水電解液および負極シートを含む非水電解液二次電池において、該セパレータが耐熱多孔質層とシャットダウン層からなり、該耐熱多孔質層が該正極シート側に配置されてなる非水電解液二次電池に係るものである。また、本発明は、(2)耐熱多孔質層が、荷重たわみ温度が100℃以上であり、かつ限界酸素指数が2.0以上である耐熱樹脂からなる(1)記載の非水電解液二次電池に係るものである。さらに本発明は、(3)シャットダウン層が、熱可塑性樹脂からなる多孔質層であり、80℃～180℃の温度で実質的に無孔性の層となる(1)記載の非水電解液二次電池に係るものである。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明を詳細に説明する。本発明における正極シートは、正極活性物質、導電材および結着剤を含む合剤を集電体に担持したものをを用いる。具体的には、該正極活性物質として、リチウムイオンをドーパ・脱ドーパ可能な材料を含み、導電材として炭

素質材料を含み、結着剤として熱可塑性樹脂などを含むものを用いることができる。該リチウムイオンをドーパ・脱ドーパ可能な材料としては、V、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物が挙げられる。中でも好ましくは、平均放電電位が高いという点で、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウムなどの α -NaFeO₂型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が挙げられる。

【0014】該リチウム複合酸化物は、種々の添加元素を含んでもよく、特にTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ag、Mg、Al、Ga、InおよびSnからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のモル数とニッケル酸リチウム中のNiのモル数との和に対して、前記の少なくとも1種の金属が0.1～20モル%であるように該金属を含む複合ニッケル酸リチウムを用いると、高容量での使用におけるサイクル性が向上するので好ましい。

【0015】該結着剤としての熱可塑性樹脂としては、ポリビニデンフロライド、ビニデンフロライドの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、ビニデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

【0016】該導電材としての炭素質材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどが挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いるといった複合導電材系を選択してもよい。

【0017】本発明における耐熱多孔質層は、耐熱樹脂より製造されたものである。耐熱多孔質層の空隙の大きさ、または該空隙が球形に近似できるときはその球の直径(以下、孔径ということがある)は、3μm以下が好ましく、1μm以下がさらに好ましい。該空隙の平均の大きさまたは孔径が3μmを超える場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその小片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。該耐熱多孔質層の空隙率は、30～80体積%が好ましく、さらに好ましくは40～70体積%である。該空隙率が30体積%未満では電解液の保持量が少なく、80体積%を超えるとも耐熱多孔質層の強度が不十分となる。該耐熱多孔質層の厚みは、3～30μmが好ましく、さらに好ましくは5～20μmである。該厚みが3μm未満では、耐熱多孔質層として安全性についての効果が不充分であり、30μmを超えるとシャットダウン層も加えた

非水電解質電池用セパレーターの厚みとしては大きすぎて高電気容量化が達成しにくい。

【0018】耐熱多孔質層を形成する耐熱樹脂としては、JIS K 7207準拠の18.6 kg/cm²荷重時の測定における荷重たわみ温度が100℃以上の樹脂から選ばれた少なくとも1種の耐熱樹脂が使用される。さらに過酷な使用による高温でもより安全であるために、本発明における耐熱樹脂は、該荷重たわみ温度が200℃以上の樹脂から選ばれた少なくとも1種の耐熱樹脂であることが好ましい。該荷重たわみ温度が100℃以上の樹脂としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリカーボネート、ポリセタール、ポリサルホン、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドなどが挙げられる。該荷重たわみ温度が200℃以上の樹脂としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミドなどが挙げられる。さらに、該耐熱樹脂として、ポリイミド、ポリアミドイミドおよびアラミドからなる群から選ぶことが特に好ましい。

【0019】また、本発明における耐熱樹脂としては、限界酸素指数が2.0以上であることが好ましい。限界酸素指数はガラス管中に入れられた試験片が燃え続けることのできる最低限の酸素濃度である。本発明の特徴としては、耐熱多孔質層によりポリオレフィン等からなるシャットダウン層を正極シートより隔離することである。従って、耐熱多孔質層としては耐熱性以外に、高温時に正極材料より発生する酸素を配慮すると危険であることが好ましい。このような樹脂の具体例として、前述の耐熱樹脂が挙げられる。

【0020】本発明におけるシャットダウン層は、熱可塑性樹脂からなる多孔質層であり、空隙の大きさ、空隙率、厚みは、耐熱多孔質層におけるそれらと同様のものである。具体的には、空隙の大きさ、または該空隙が球形に近似できるときはその球の直径（以下、孔径ということがある）は、3μm以下が好ましく、1μm以下がさらに好ましい。該空隙の平均の大きさまたは孔径が3μmを超えない場合には、正極や負極の主成分である炭素粉やその片が脱落したときに、短絡しやすいなどの問題が生じる可能性がある。該耐熱多孔質層の空隙率は、30～80体積%が好ましく、さらに好ましくは40～70体積%である。該空隙率が30体積%未満では電解液の保持量が少なく、80%を超えると耐熱多孔質層の強度が不十分となり、またシャットダウン機能が低下する。該耐熱多孔質層の厚みは、3～30μmが好ましく、さらに好ましくは5～20μmである。該厚みが3μm未満では、シャットダウン機能が不十分であり、30μmを超えると耐熱多孔質層も加えた非水電解質電池用セパレーターの厚みとしては大きすぎて高電気容量化が達成しにくい。ただし、空隙の大きさとして、耐

熱多孔質層とシャットダウン層のどちらかが、前述の条件を満たせば他方は3μmを超えていても良い。

【0021】シャットダウン層を形成する熱可塑性樹脂としては、80～180℃で軟化し多孔質の空隙が閉塞され、かつ電解液に溶解しない熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、ポリオレフィン、熱可塑性ポリウレタンなどが挙げられる。さらに、具体例には低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレンなどから選ばれた少なくとも1種の熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0022】本発明において、耐熱多孔質層用の耐熱樹脂、シャットダウン用の熱可塑性樹脂のいずれの場合も、無機微粉末を含有することができ。

【0023】本発明のリチウム二次電池で用いる非水電解質溶液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質溶液を用いることができる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSBF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのうち1種または2種以上の混合物が挙げられる。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSBF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

【0024】本発明の非水電解液で用いる有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メチルシロキシルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ベンタリオールプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；キ酸メチル、酢酸メチル、アブチラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンソルホンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にフッ素置換基を導入したものを用いることができるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して用いる。

【0025】これらの中でもカーボネート類を含む混合溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネート、または環状カーボネートとエーテル類の混合溶媒がさらに好ましい。環状カーボネートと非環状カーボネー

トの混合溶媒としては、動作温度範囲が広く、負荷特性に優れ、かつ負極の溶出物質として天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を用いた場合でも難分解性であるという点で、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒が好ましい。

【0026】本発明における負極シートとしては、例えばリチウムイオンをドーパ・脱ドーパ可能な材料、リチウム金属またはリチウム合金などを用いることができる。リチウムイオンをドーパ・脱ドーパ可能な材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維、有機高分子化合物炭化体などの炭素質材料、正極よりも低い電位でリチウムイオンのドーパ・脱ドーパを行う酸化物質、硫化物等のカルコゲン化合物が挙げられる。炭素質材料として、電位平坦性が高く、また平均放電電位が低い正極と組み合わせる場合大きなエネルギー密度が得られるという点で、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料を主成分とする炭素質材料が好ましい。

【0027】また、液体の電解質と組み合わせる場合において、該液体の電解質がエチレンカーボネートを含むときには、ポリエチレンカーボネートを含む負極を用いると、サイクル特性と大電流放電特性が向上するの好ましい。炭素質材料の形状は、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、または微粉末の凝集体などのいずれでもよく、必要に応じて結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。熱可塑性樹脂としては、ポリビニリデンフロライド、ポリビニリデンフロライドの共重合体、ビニリデンフロライドヘキサフロプロピレンテトラフロロエチレンの共重合体、熱可塑性ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。負極として用いられる酸化物質、硫化物等のカルコゲン化合物としては、例えばスズ酸化物を主体とした非晶質化合物のような、周期率表の13、14、15族を主体とした結晶質または非晶質の酸化物などが挙げられる。これらについても、必要に応じて導電材としての炭素質材料、結着剤としての熱可塑性樹脂を添加することができる。

【0028】本発明の非水電解液二次電池で用いる負極集電体としては、Cu、Ni、ステンレスなどを用いることができるが、特にリチウム二次電池においてはリチウムと合金を作り難く、かつ薄膜に加工しやすいという点でCuが好ましい。該負極集電体に負極活性物質を含む合剤を担持させる方法としては、加圧成型する方法、または溶媒などを用いてペースト化し集電体上に塗布乾燥後プレスするなどして圧着する方法が挙げられる。

【0029】本発明におけるセパレータにおいて、耐熱多孔質層とシャットダウン層の積層方法には、種々の方法が可能である。2層の接合を行わず、単なる重ね合わせ

でも良いが、取扱性の点からは積層固定の方が好ましい。固定方法としては、接着剤による方法、熱融着による方法などが挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】さらに、好ましい積層方法としては、耐熱多孔質層またはシャットダウン層いずれかを形成する多孔質フィルムを基材として、他方を溶液状態で塗工し溶液層を形成し、これから脱溶媒処理をして積層フィルムとする製法である。

【0031】具体的にその例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。即ち、以下の(a)～(e)の工程からなる方法により製造することができる。

(a)耐熱樹脂と有機溶媒からなる溶液を調製する。無機微粉末を使用する時は、耐熱樹脂100重量部に対し無機微粉末を1～200重量部分散した、スラリー溶液を調製する。

(b)該溶液またはスラリー溶液をポリオレフィン系多孔質フィルムに塗工して塗工膜を作成する。

(c)該塗工膜上に該耐熱樹脂を析出する。

(d)該塗工膜から有機溶媒を除去する。

(e)該塗工膜を乾燥する。

【0032】さらに、具体的にパラ配向芳香族ポリアミド(以下、パラアラミドといふことがある)およびポリイミドを用いる場合に於て例示する。パラアラミドを用いる場合には、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物を2～10重量%溶解した極性有機溶媒中で、パラ配向芳香族ジアミン1.00モルに対してパラ配向芳香族ジカルボン酸ジハライド0.94～0.99モルを添加して、温度-20℃～50℃で縮合重合して製造されるパラアラミド濃度が1～10%で、固有粘度が1.0～2.8 dl/gであるパラアラミドと有機溶媒とからなる溶液を作成する。この溶液を使用して前述の製法でポリオレフィン系多孔質フィルムにパラアラミド多孔質層が積層された本発明におけるセパレータが製造できる。パラアラミドの場合には溶媒と該塩化物を除去するのに、水、メタノールなどの凝固液と同じ溶媒で洗浄することもできるが、溶媒の一部または全部を蒸発させると同時にポリマーを析出させた後、水洗などの方法で該塩化物を除去しても良い。

【0033】また、ポリイミドと有機溶媒からなる溶液としては、3、3'、4、4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と、4、4'-ビス(p-アミノフェキシ)ジフェニルスルホン等の芳香族ジアミンとの重縮合反応で得られる、イミド化が完結したポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液が例示される。該溶液に、無機微粉末をポリイミド100重量部に対し好ましくは1～200重量部、さらに好ましくは5～100重量部を十分に分散させてスラリー溶液を調製する。無機微粉末の量が1重量部未満ならイオン透過性および

電池特性の向上が不十分で、200重量部を超えると、該セパレータは、脆くなり、取り扱いが難しくなるので好ましくない。次に、スラリー溶液をポリオレフィン系多孔質フィルムに塗工して溶液層を形成する。塗工の方法としては、例えばナイフ、ブレード、バー、グラビア、ダイ等の塗工方法が挙げられる。得られた塗工膜を好ましくは20℃以上の温度、一定湿度に制御した雰囲気中において、ポリイミドを析出させ、その後凝固液中に浸漬させ温調塗工膜を得る。次に、水洗して溶媒除去した後乾燥して、ポリオレフィン系多孔質フィルムにポリイミド多孔質層が積層されたセパレータが製造できる。

【0034】なお、本発明のリチウム二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、ペーパー型、コイン型、円筒型、角形などのいずれであってもよい。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

(1) 固有粘度

本発明において固有粘度とは、次の測定方法によるものと定義する。96～98%硫酸100mlにパラアミド重合体0.5gを溶解した溶液および96～98%硫酸について、それぞれ毛细管粘度計により30℃にて流動時間を測定し、求められた流動時間の比から次式により固有粘度を求めた。

固有粘度 = $\ln(T/T_0) / C$ [単位: dl/g]
ここでTおよびT₀は、それぞれパラアミド硫酸溶液および硫酸の流動時間であり、Cは、パラアミド硫酸溶液中のパラアミド濃度 (dl/g) を示す。

【0036】(2) 塗工膜等の厚み測定

得られた塗工膜等の厚みは、JIS規格 K7130-1992 に従い測定した。

【0037】(3) 空隙率

塗工膜等を一边の長さ10cmの正方形に切り取り、重量(Wg)と厚み(Dcm)を測定した。サンプル中の材質の重量を計算で割りだし、それぞれの材質の重量(Wi)を真比重で割り、それぞれの材質の体積を仮定して、次式より空隙率(体積%)を求めた。

空隙率(%) = $100 - \{(W1/\text{真比重1}) + (W2/\text{真比重2}) + \dots + (Wn/\text{真比重n})\} / (100 \times D)$

【0038】(4) 塗工膜等の目付け

塗工膜等の目付け(g/m²) = サンプルの重量(g) / 0.01(m²)

各材料の目付けは、製膜に使用した量、比率より算出した。

【0039】実施例1

(1) 正極シート状電極の作製

ポリビニリデンフッライド(以下、PVDFということがある)3重量部をNMPで分散し、導電材としての人造黒鉛粉末9重量部とアセチレンブラック1重量部と正極活物質であるニッケル酸リチウム粉末87重量部を分散混練し正極合剤ペーストとした。該ペーストを集電体である厚さ20μmのAl箔の両面の所定部分に塗布し、乾燥、ロールプレスを行い正極シート状電極を得た。

【0040】(2) 耐熱多孔質フィルムの作製

2.1) パラアラミド溶液の合成

攪拌翼、温度計、窒素流入管及び粉体添加口を有する5リットル(1)のセパラブルフラスコを使用してポリ(パラフェニレンテトラフルアミド)(以下、PPTAと略す)の合成を行った。フラスコを十分乾燥し、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)4200gを仕込み、200℃で2時間乾燥した塩化カルシウム272.65gを添加して100℃に昇温した。塩化カルシウムが完全に溶解した後室温に戻して、パラフェニレンジアミン(以下、PPDと略す)132.91gと添加し完全に溶解させた。この溶液を20±2℃に保ったまま、テトラフル酸ジクロライド(以下、TPCと略す)243.32gを10分割して約5分おきに添加した。その後溶液を20±2℃に保ったまま1時間加熱し、気泡を抜くため減圧下30分攪拌した。得られた重合液は光学的異方性を示した。一部をサンプリングして水で再沈してポリマーとして取り出し、得られたPPTAの固有粘度を測定したところ1.97dl/gであった。次に、この重合液100gを、攪拌翼、温度計、窒素流入管および液体添加口を有する500mlのセパラブルフラスコに採取し、5.8重量%の塩化カルシウムを溶解しているNMP溶液を徐々に添加した。最終的に、PPTA濃度が2.8重量%のPPTA溶液を調製し、これをA液とした。

【0041】2.2) 耐熱多孔質フィルムの作製

テスター産業株式会社製バーコーター(膜厚mm)により、ポリエステルフィルム上にA液の膜状物を作製し、蓋付のアルミ製バットに入れ、60℃の加熱オーブンに約20分間保持したところ、PPTAが析出し、白濁した膜状物が得られた。該膜状物をイオン交換水に浸漬した。5分後に膜状物をガラス板から剝離した。イオン交換水を流しながら充分に水洗した後、水中より湿潤した膜状物を取り出し、遊離水をふき取った。この膜状物をアラミド製フェルトに挟み、さらにガラスクロスに挟んだ。膜状物を伊紙とガラスクロスではさんだ状態で、アルミ板を被せ、その上にナイロンフィルムを被せ、ナイロンフィルムとアルミ板とをガムでシールして、減圧のための導管をつけた。全体を熱オーブンに入れ120℃で減圧しながら膜状物を乾燥した。乾燥して得られたバ

ラアラミド多孔質フィルム（以下、フィルムAということがある）は、厚みが $11.4\mu\text{m}$ で空隙率は45%であった。また、走査型電子顕微鏡で観察したところ、フィルムAは約 $0.1\mu\text{m}$ のフィブリルからなる多数の空隙を有し、空隙の最大径は約 $1\mu\text{m}$ 以下であった。

【0042】(3) 負極シート状電極の作製
数平均分子量50000のポリエチレンカーボネート2重量部と結着剤としてのPVDFを8重量部をNMPで溶解させた後負極シート状電極の活物質である黒鉛化炭素繊維90重量部を分散混練し、負極合剤ペーストとした。該ペーストを集電体である厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔の両面の所定部分に塗布し、乾燥、ロールプレスを行って負極シート状電極を得た。

【0043】(4) 円筒電池の作製
上記のようにして作製した正極シート、負極シートをフィルムAと多孔質ポリプロピレンフィルム（厚さ $25\mu\text{m}$ ）よりなるセパレータを介して、正極、フィルムA／多孔質ポリプロピレンフィルム、負極の順に積層し、この積層体を一端より巻き取って渦巻形状の電極素子とした。

【0044】前記の電極素子を電池缶に挿入し、非水電解質溶液としてジメチルカーボネートと2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルと

の50:50混合液にLiPF₆を1モル／リットルとなるように溶解したものを含浸し、安全弁を備えた正極端子を兼ねる電池蓋をガスケットを介してかしめて18650サイズの円筒型電池を得た。

【0045】このようにして得た円筒型電池2個について、4.2Vの満充電状態で圧壊試験を実施した。圧壊試験の方法としては、電池の側周中央部を直径30mmの鉄製丸棒で電池の1/4径まで圧縮する方法を用いた。その結果、試験に供した電池は過充電という苛酷な状態にもかかわらず、著しい内圧上昇も認められず、破裂せず発火もなかった。

【0046】比較例1
正極シート側にポリオレフィン系多孔質フィルムを配し、耐熱多孔質層を負極シート側に配した以外は、実施例1と同様にして18650サイズの円筒型電池を得た。このようにして得た円筒型電池について、実施例1と同様に圧壊試験を行なった。その結果、圧壊後著しい内圧上昇が認められた。

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池は、高エネルギー密度であり、かつ釘刺し・圧壊試験に代表されるような局部短絡に対して安全性がさらに向上しており、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 篠原 泰雄
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 5H014 AA06 CC01 HH00 HH08
5H021 AA06 CC00 CC04 EE08 HH06
5H029 AJ03 AJ12 AK03 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 DJ04 EJ12
HJ14